

# 鉄の黒染研究

(第 2 報)

薬品処理法 (II)

小山 亮清

Studies on the Ferroso ferric Oxide Film

II. The bath process

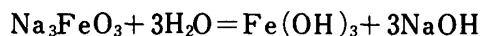
RYOSEI KOYAMA

## 緒 言

前第一報<sup>(1)</sup>は黒染効果の諸条件を報告した。本報は此れを定量的に裏付ける試験結果の報告である。

### 1. アルカリの濃度

使用する苛性曹達濃度は40%以上を必要とする事を報告したのであるが苛性曹達濃度50%の基準液で鉄片の黒染を繰返し行なうと次第に黒染の色調が衰えるし黒染効果が停止する。此の場合果して濃度が40%以下に低下するのか或は他の原因に基くものであるのか此の様に多量の苛性曹達が消耗する事は採算上重大な問題で究明の必要があるのでの確な結論を求めるのに量的な検討が必要となる。苛性曹達50%の基準液に試験片を入れ規定の20分間加熱して後此の液に就て苛性曹達量を測定した結果は苛性曹達の濃度低下よりも苛性曹達によって鉄に作用して生じた $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の混溶が関係するものと考えられるので黒染効果が低下して作用液に使用出来ぬ作用液を水で稀釈すると加水分解して



苛性曹達を解離する。即ち此の消費された苛性曹達量は鉄即ち $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を定量する事で測定が出来る。実験の結果 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の定量で消費される苛性曹達量を算出したが此の量は極めて僅か

で苛性曹達濃度が激減する程の量でない事から恐らく生成した $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ が此の苛性度の効果を邪魔すると判断せざるを得ない。即ち加水分解して液の全苛性曹達量を定量すると作業前の量と殆んど変りなく極めて量的に一致する。従って実際の作業では黒染効果が低下した場合は液を稀釈させて混溶している $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ を分解して遊離した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を濾別した濾液を煮詰めて濃厚苛性曹達液として再生出来るが黒染作業効果が減退又は停止する事は苛性曹達40%に低下するのでなく $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の生成について苛性曹達とて固融体様になった事と思われる。黒染を行なった皿を冷却すると多量の白色固融体が底面に密着し苛性曹達の熔融様に見えるが冷水に比較的難溶で苛性曹達と大差があり表面から水に溶解に伴って赤色の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が分離される事から、 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ が主成分で同時に相当量の $\text{NaOH}$ を混在している様思われる。即 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ は苛性度の低下即ち黒染効果の阻止作用を生ずる。然るに作用液に予め $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ を添加する事が良好な結果が得られるという特許<sup>(5)</sup>もあるが本実験では之は反対で $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の生成は作用効果を低下するので無効果よりも有害である。

勿論作用後は黒染作業で酸化剤及亜硝酸塩が分解消耗されるので此等を補充添加する事の必要なのは当然である。

此等酸化剤及亜硝酸塩の消耗に就ては一般に

実際工場で使用している黒染液では3%程度であるが消耗量が僅かであるので精密に其の量を調べるために酸化剤として $\text{KNO}_3$ 又は $\text{KClO}_3$ では0.3%程度、 $\text{NaNO}_2$ も約0.3%の少量の添加量で此の酸化剤等の消費量状態を測定する事とした。従って50%濃厚苛性曹達に約0.3%の $\text{KNO}_3$ 、0.3% $\text{NaNO}_2$ を添加した硝酸塩酸化剤と $\text{KClO}_3$ の0.3%と $\text{NaNO}_2$  0.3%を添加した塩素酸化剤の二種に就て実験を繰返した。又、此等の酸化剤が50%近い濃厚苛性曹達液中で140℃近く、20分間加熱の条件で行なう黒染作業で此等薬剤自体の安定度と相互反応の有無を予め数量的に確めて置く事が反応機構の探究に大切な事であるので予備実験として確認を行なった。即ち黒染作業と全く同一条件で空実験して実際の試験と比較する事とした。此の空実験は50%の濃厚苛性曹達液中で酸化剤の $\text{KNO}_3$  或は $\text{KClO}_3$ 、亜硝酸塩の $\text{NaNO}_2$ と更に亜硝酸塩と酸化剤との組合せた作用液単独で鉄試験片を入れない空実験であるので鉄を入れて加熱する黒染作業の結果を比較すれば此の実験の実例数値が直ちに双方の差違を示す事になる。

鉄は黒染作用液で表面に漆黒の酸化膜 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を形成するのであるが同時に作用液中に $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ となって溶解される。此の鉄が $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ として溶解されても苛性曹達液に無色で溶解されているので外観では $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の生成されて混溶されているのかいないのか判らない。此の作用液を放冷すると容器の底部に白色の固融状になって苛性曹達液から析出する。

今蒸発皿に作用液50ccを入れ140℃20分間加熱した後、黒染を終った鉄片を取出して此の作用液をビーカーに洗い移し700～800ccに稀釈すると液は次第に赤橙色より赤褐色に帯色し此の作用液中に生成した $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ を完全に加水分解させる為に軽く煮沸すると加水分解で遊離した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が次第に凝集して赤褐色の沈澱として底部に沈降し、液は透明になる。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈澱濾別が容易になるので $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を濾別した母液に就て苛性曹達、酸化剤等を夫々測定する。此の場合に鉄試験片を挿入しなかった空実験と比較して此等薬剤の消耗状況を明確にする事が

出来たが苛性曹達量は殆んど減量しない。

此れに較べ酸化剤の $\text{KNO}_3$ 或は $\text{KClO}_3$ は明かに消費され又 $\text{NaNO}_2$ も減量する事が明かになった。鉄が苛性曹達中に $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ として溶出される量は試験片の表面状態に関連するので一定でない。硫酸で錆落としを行なって更に表面を研磨紙で平滑にしたものと硫酸洗いのみした双方に就て黒染を行なったが黒染の作用経過及び基の量的結果は差違は認められないが黒染板の色潤光沢が相違して光沢板と艶消との差がある。

実験の部に示した様、鉄片は50mm×50mm×2mm、表面積54cm<sup>2</sup>で $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ を加水分解して遊離させた $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を測定から一枚一回に0.4～0.5mg/cm<sup>2</sup>が溶出される。使用する酸化剤で色調が異なる様に $\text{KClO}_3$ の方が $\text{KNO}_3$ を酸化剤として使用した時よりも多少溶出鉄量は多い。此の溶出鉄量と黒染の色調の関係については追試中である。鉄を定量するため濾別した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を温硫酸液で溶解させ、此の一定量を $\text{Zn}-\text{Hg}^{(2)}$ で還元させて $\text{Fe}^{+++}$ か $\text{Fe}^{++}$ 即ち $\text{FeSO}_4$ に還元されたものを $\text{KMnO}_4$ で滴定して定量した。

## 2. 酸 化 剤

$\text{KNO}_3$ 、 $\text{KClO}_3$ を酸化物とし、亜硫酸塩は $\text{NaNO}_2$ を夫々組合せて夫々の酸化物との組合せた酸化剤が濃厚苛性曹達液に添加されて鉄の表面に酸化黒膜即ち $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 膜が形成されるのであるが此の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ は極めて安定で鉄から酸化物となり同時に此の酸化鉄を還元して $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ の膜となるため酸化と同時に還元も行なわれる事になり同時に $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ が作用液中に溶出されるものと思われる。酸化効果の $\text{KNO}_3$ 又は $\text{KClO}_3$ と $\text{NaNO}_2$ との消耗比率を測定したが鉄表面に形成された酸化膜を定量しないと溶出された $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の量との相互関係では機構の正体を確認出来ない。勿論酸化条件は一定の反応の下で行なっても結果は量的に必ずしも一定しない。此等酸化剤は苛性曹達と違って消耗する事が確められ、当然反応条件を変更すれば消耗量も変るので更に反応機構を追試する事とした。此等酸化剤の消耗量は僅かであるので実際事業場で使用する3%程の量では誤差が大きくなるので、0.3%程度の少量で測定したために割合明確な

結果が得られた。

## 結 論

1. 黒染作用液中の苛性曹達量が40%以下にならなくとも $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ が苛性曹達液中に混溶した量が多くなると黒染効果は停止する。此の黒染効果の停止した液を水で稀釈して加水分解すると $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ から $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と $\text{NaOH}$ が分離して全 $\text{NaOH}$ 量は作用前と殆んど変らない。
2. 酸化剤の $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KClO}_3$ は $\text{NaNO}_2$ と共に消耗するが其の消耗率は反応条件を一定にしても定まらないのは鉄の表面の酸化還元が行なわれるのに関連して $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{FeO}_2$ の如き副生成物が生ずる複雑な反応が伴うからである。
3.  $\text{KClO}_3$ は $\text{KNO}_3$ よりも $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ を多く生成し黒染色調も違う事実は $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の生成と色調関係を究明する手掛りとなる。

## 実験の部

### 1. 確認実験

酸化剤の添加された濃厚苛性曹達液を  $140^\circ\text{C}$  程度で加熱して黒染作業するので此等酸化剤が鉄に反応する以外に酸化剤相互で反応して分解消耗事でもあれば反応の実態を定量的に測定して究明する場合に予め確めて置く必要があり、50%という濃厚苛性曹達液では酸化剤自体の安定度も確める事が必要である。従って酸化剤の $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KClO}_3$ 、亜硝酸塩 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{KNO}_2$ が 50%の苛性曹達液中で  $140^\circ\text{C}$  程で20～40分加熱して其の量を測定したが安定である事を確めた。又酸化剤と亜硝酸塩を組合せて同一の条件の下で作用させたが定量した結果は相互反応による消耗変化の無い事が確められた。

### 2. 苛性曹達定量法

濃厚苛性曹達液であるため $\text{H}_2\text{SO}_4$  規定液は、1.828Nを用い指示薬はブロム・チモール青(B.T.B)を使用した。

### 3. $\text{KClO}_3$ 定量法<sup>(3)</sup>

日本規格にも明示されている様に $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性

で $\text{FeSO}_4$ の規定量を加えて煮沸10分の間に $\text{KClO}_3$ が $\text{FeSO}_4$ を酸化消耗させるので冷却後 $\text{MnSO}_4$  磷酸の硫酸酸性液を加えて残留している $\text{FeSO}_4$ を $\text{KMnO}_4$  N/10規定液で逆滴定によって定量する。

### 4. $\text{KNO}_3$ 定量法

$\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性で $\text{FeSO}_4$ 規定量を加え $\text{KNO}_3$ が、 $\text{FeSO}_4$ を酸化消耗させて残留した $\text{FeSO}_4$ を $\text{KMnO}_4$ で逆滴定するのであるが前2の $\text{KClO}_3$ の定量法に拠る方が滴定が明確であるので前2の $\text{KClO}_3$ 定量法を用いた。<sup>(4)</sup>

### 5. $\text{NaNO}_2$ 定量法

$\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性でN/10  $\text{KMnO}_4$ で滴定測定した。

#### 実験 第一 確認実験

(1)NaOH液中に $\text{KNO}_3$ 約0.3%添加したもの

	加熱前	40分加熱後
NaOH	45.39%	45.38%
$\text{KNO}_3$	0.34%	0.33%

(2)NaOH液中に $\text{KClO}_3$ 約0.3%添加したもの

	加熱前	40分加熱後
NaOH	45.30%	45.25%
$\text{KClO}_2$	0.39%	0.36%

(3)NaOH液中に $\text{NaNO}_2$ 約0.4%添加したもの

	加熱前	40分加熱後
NaOH	45.33%	45.30%
$\text{NaNO}_2$	0.41%	0.41%

(4)NaOH液中に $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ を共存させた場合

	加熱前	40分加熱後
NaOH	46.59%	46.49%
$\text{KNO}_3$	0.40%	0.39%
$\text{NaNO}_2$	0.41%	0.41%

$\text{KNO}_3$  の定量の場合25ccの試料を $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性としてこれに $\text{FeSO}_4$ 規定液25ccを加え10分間加熱して $\text{KNO}_3$ が酸化し残した $\text{FeSO}_4$ を逆滴定して定量するのであるが、 $\text{NaNO}_2$ が共存すれば、 $\text{NaNO}_2$ も $\text{KMnO}_4$ を消費するので $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性で $\text{KMnO}_4$ で $\text{NaNO}_2$ を滴定で定量し 此の液に $\text{FeSO}_4$ 規定液を加えて10分間加熱して $\text{KMnO}_4$ で逆滴定すれば既に $\text{NaNO}_2$ が予め滴定定量されているので此の $\text{KNO}_3$ の量の中から $\text{NaNO}_2$ に相当する量を差引けば $\text{KNO}_3$ の量が決定出来る。40分加熱しても加熱前と濃度の変化の無い事が確められた。

(6)NaOH 液中に  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  の共存させた場合

	加熱前	40分間加熱後
NaOH	46.80%	46.78%
$\text{KClO}_3$	0.48%	0.47%
$\text{NaNO}_2$	0.31%	0.30%

前(4)の  $\text{KNO}_3$  の場合と同様  $\text{NaNO}_2$  を定量し引き続いて  $\text{FeSO}_4$  規定量 25cc を添加して 10 分間加熱して残留  $\text{FeSO}_4$  の量を  $\text{KMnO}_4$  で逆滴定し  $\text{NaNO}_2$  に相当する量を差引けば  $\text{KClO}_3$  の量となる。

以上 1～5 の確認実験で酸化剤相互間が安定に苛性曹達の濃厚液中で黒染作業と同一条件でも変化しない事を確めたので黒染作業では此等薬液が鉄面への反応のみである事を定量的に判定出来る。

## 実験 第二 黒染に於ける薬液の消耗

### a $\text{KNO}_3$ を酸化剤とした場合

実験第一の 4 で使用した作用液と同一液を使用し 50cc を蒸発皿に入れ鉄片 (50mm×50mm×2mm) を入れ 20 分間加熱後、冷却させ 700cc の水で稀釈さすと濃厚苛性曹達液に溶解していた。 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  は加水分解されて  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を遊離するため、液が黄色から赤橙色に変色する。勿論少量存在すると思われる  $\text{Na}_2\text{FeO}_2$  も  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  に酸化される。微粒の  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  も加熱する間に互に凝固して赤褐色の沈澱としてピーカー底に集まる。凝固して濾過し易い  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の沈澱を濾別し母液は 1 L にして測定する。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沈澱は温硫酸に溶解させ 250cc とした。

#### 濾液の分析

	使用液	濾液
NaOH	46.59%	46.56%
$\text{KNO}_3$	0.40%	0.12%
$\text{NaNO}_2$	0.41%	0.22%

苛性曹達量は変化していないが  $\text{KNO}_3$  及  $\text{NaNO}_2$  の消耗が示されている。

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  を温硫酸に溶解させた液 250cc から 25cc をとって  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性にして  $\text{Zn}-\text{Hg}^{(2)}$  の還元で  $\text{Fe}^{+++}$  を  $\text{Fe}^{++}$  即ち  $\text{FeSO}_4$  に還元させ、此の還元の完結か否かを外部指示薬として  $\text{NH}_4\text{SCN}$  を使用して  $\text{Fe}^{+++}$  の列存による赤色反応の生ぜぬを見定めて  $\text{KMnO}_4$  で  $\text{FeSO}_4$  を固定して  $\text{Fe}$  量を測定した。

使用  $\text{KMnO}_4$  N/10×1.13, 消費  $\text{KMnO}_4$  量 0.35 cc, 従って  $\text{Fe}$  量 22.15mg, 全鉄量 22.15mg

鉄表面積 54cm<sup>2</sup> から算定して

溶出鉄面積比 0.41mg/cm<sup>2</sup>

此の溶出された鉄量に消費された NaOH の量は 0.1% 程度である。黒染作業を行なっている間に黒染効果が停止するが苛性曹達の苛性度は 40% であるので、 $46.56\% - 40\% = 6.56\%$  丈け苛性曹達が消費されねば黒染効果が止まる事はない。此の試験用鉄片 5～6 枚で黒染が停止するが停止の場合の鉄量 900mg で苛性曹達の消費は 0.5% 以下である。従って黒染効果の停止は苛性曹達液中に  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  の混溶によって停止したものと考えられるので作用液中から黒染出来た鉄片を取出し作用液を冷却させると底面に白色の熔融状の固融体の相当量が容器に密着する事を観察出来る。此の白色固融体は苛性曹達と異って比較的、水に溶解し難く表面から水に溶出の際に赤色の  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の粒子の遊離する事が認められる。即ち  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  の固融体が溶解につれ、加水分解されて NaOH と  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  に分解される事が判る。黒染効果の停止は  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  の生成によって苛性曹達と固融状態の生成即ち黒染効果阻止となる。

### b. $\text{KClO}_3$ を酸化剤とした場合

a の  $\text{KNO}_3$  の場合と全く同一要領で行なった。即ち使用した作用液は実験第一の(5)で使用したもの 50cc に就て行なった。

#### 濾液の分析効果

	使用液	濾液
NaOH	46.80%	46.80%
$\text{KClO}_3$	0.48%	0.29%
$\text{NaNO}_2$	0.31%	0.13%

$\text{KNO}_3$  の場合と同様に苛性曹達の消費はなく酸化剤の消耗される事が判る。 $\text{KNO}_3$  に較べ  $\text{KClO}_3$  の場合は  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の凝集が遅い。 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  の加水分解で  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を遊離するのに時間を要する。此の加水分解を完結させないと  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の沈澱を濾別した母液が次第に濁りはじめる。此の加水分解を完全にするため液を静かに煮沸させる。分解が完了して沈澱が凝集すると液は清澄になり濾別が容易になる。 $\text{KNO}_3$  の場合と同様、沈

澱 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を温流酸に溶解させ 250ccとして此の中の25ccに就て Fe を定量するため $\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸性でZn-Hgで還元させ、還元の完結も  $\text{NH}_4\text{SCN}$  を外部指示薬として $\text{Fe}'''$ の赤色が出ない迄還元し生成した $\text{FeSO}_4$ を  $\text{KMnO}_4$ で滴定して鉄量を定めた。

使用 $\text{KMnO}_4$ ： $\text{N}/10 \times 1.13$

消費  $\text{KMnO}_4$ 量：0.38cc

従って、鉄量：24.05mg 全鉄量：240.5mg

鉄表面積：54 $\text{cm}^2$ で算定して

溶出鉄の面積比：0.45mg/ $\text{cm}^2$

$\text{KNO}_3$ よりも鉄の溶出量は少し多いが、黒染効果の停止させる程の苛性曹達消耗はない。即ち $\text{KNO}_3$ の場合と同じく $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ による阻止と判断される。

## 文 献

- 1) 小山亮清：聖徳栄養短期大学紀要，4，1(1973).
- 2) 中園環：日本化学会誌，42，526
- 3) 日本工業規格 J I S K 1429 K 1430  
K 1438 K 1459
- 4) 日本工業規格 J I S K 1427
- 5) 特 許 162,231